Beiträge zur chemischen Kenntnis

des

Ammoniakgummiharzes

und des

Umbelliferons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Cornelius Weber

aus

Köln a/Rh.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

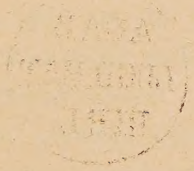
Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinem teuren Vater

in Andenken

an meine liebe Mutter



gewidmet

vom Verfasser.

I. Teil.

Beiträge zur chemischen Kenntnis des Ammoniakharzes.

Das Ammoniakharz ist ein Sekret der Pflanze Peucedanum Ammoniacum, H. Baillon (Dorema Ammoniacum Don). Die Pflanze wächst in der ostpersischen Hochebene und im Gebirge, gegen die Grenze von Herat.

Der Milchsaft quillt aus der Pflanze hervor, nachdem sie durch Insektenstiche verletzt ist.

Flückiger charakterisiert Ammoniakgummi folgendermassen: Die schwach durchscheinenden Körner sind von weisser, aussen bräunlicher, niemals rötlicher oder grünlicher Farbe, wachsglänzend und in der Kälte spröde und lose, oder zusammenklebend. Zwischen den Fingern lassen sie sich erweichen und mit Wasser zur Emulsion anreiben. Der Geruch ist eigentümlich, gänzlich von dem des Galbanums abweichend und bei weitem nicht so unangenehm, wie der des Asants. Der Geschmack bitter und scharf, widerlich aromatisch.

Das Ammoniak ist ein Gemenge von ätherischem Öl mit Harz, einem pektinartigen Körper mit Gummi, in wechselndem Verhältnis. Die Weichheit der Ware

ist, wie bei allen ähnlichen Gemischen, zum Teil auch durch Wasser bedingt. Das Harz, bis zu 70 % betragend, ist im doppelten Gewichte Schwefelkohlenstoff löslich; befeuchtet man es mit Ätzlauge oder Chlorkalklösung, so wird es gelb.

Von anderen Harzen unterscheidet sich das des Ammoniaks dadurch, dass dessen alkoholische Lösung, mit einer Lösung von Brom in Natronlauge versetzt, rot wird. (Zusammensetzung dieser Lösung: 30 gr Ätznatron in Wasser gelöst, 20 gr Brom in Wasser gelöst, beides vereinigt und zum Liter aufgefüllt.)

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt das Harz des Ammoniaks braune Öle, welche bei ungefähr 250° zu sieden beginnen, aber bei der Rektifikation keinen blaugefärbten Anteil liefern. Die ersteren färben sich mit Eisenchlorid bei sehr grosser Verdünnung noch rot, nur ein geringer Teil des Ölgemenges ist in Kalilauge löslich.

Umbelliferon wird bei der trocknen Destillation des Ammoniakharzes nicht erhalten. Das Harz, mit Ätzkali verschmolzen, liefert Resorcin.

Mit der zehnfachen Menge Zinkstaub gemengt, der Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen, liefert es 40 % ätherisches Öl, in dem in besonders reichlicher Menge ein vom Benzol abzuleitender Kohlenwasserstoff vorkommt. Die grössten Thränen des Ammoniaks gaben Flückiger 70,7 % Prozent Harz und 28,1 % Rückstand, welcher jedoch ebensowenig wie bei Asa foetida und Galbanum einfach als Gummi betrachtet werden darf. Nur ein kleiner Teil geht in wässrige, neutrale Lösung,

welche schwach links dreht, sich klar mit neutralem Bleiacetat mischt und erst durch Bleiessig, aber auch durch Eisenchlorid, gefällt wird. Der im Wasser unlösliche Anteil liefert nach Zusatz von Kalilauge eine klare Lösung, welche auch beim Neutralisieren klar bleibt. Der im Wasser unlösliche Teil giebt beim Kochen mit Salpetersäure nicht Schleimsäure. An ätherischen Ölen ist das käufliche Ammoniak arm, Flückiger erhielt davon nur $^1/_3$ % und fand es rechtsdrehend. Mit dem hundertfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff verdünnt, nimmt es auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure nur gelbliche Färbung an, durch Bromdampf wird es gar nicht gefärbt. Mit Weingeist stark verdünntes Eisenchlorid wird durch Ammoniaköl bräunlich rot; mit Salpetersäure und Alkohol hingestellt, gab das Öl keine Terpentinkrystalle. Das Ammoniak ist schwefelfrei. Ausgesuchte Körner der Droge liefern weniger als 2% Asche. Soweit die Angaben Flückiger's.

Schwanert[1] giebt an.

Bei der Behandlung des Harzes, mit einer Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht, löste es sich bei nicht zu heftiger Einwirkung der Säure, schon nach kurzem Kochen der Mischung. Die Lösung schied beim Vermischen mit Wasser (und Wiederlösen) nur wenig Flocken aus, beim Verdampfen und Wiederlösen des Rückstandes noch wenig weiches, gelbes Harz, gab schliesslich aber eine goldgelb gefärbte „Campherrerinsäure" $C_{10}H_{14}O_7$.

---

[1]) Schwanert (Annal. d. Chemie u. Pharmaz. 128, 123).

Hirschsohn fand bei der Analyse verschiedener Sorten des Ammoniakgummi folgende Zahlen: Für ätherisches Öl 1,43—6,68%, für Wasser 0,81—3,27%, für Aschen-Bestandteile 2,02—16,83%, für Harz 47,12—69,22%.

Plugge[1] teilt die Analyse einer Sorte Ammoniakgummi mit, deren Resultate etwas von den von Hirschsohn erhaltenen abweichen.

Plugge's Ammoniak enthielt ätherisches Öl 1,97%, Wasser 5,1%, Aschen-Bestandteile 2,0%, Harz 65,53% und Gummi 26,1%.

Dietrich[2] macht Angaben über 1. Löslichkeit in Alkohol, 2. Aschenprozente, 3. Verbrauch einer Ätzkalilösung (1:10 000) pro Gramm Substanz.

	KOH Lös.	Asche	Lös. in Alkohol
Ammoniac. crud.	16,0	1,6	65,5
Ammoniac. dep.	13,6	1,3	88,2

Henrik Evell[3] berichtet über einige Aschenbestimmungen, darunter für Ammoniacum 5,12% (nach Aufbewahrung über Kalk).

Die Pharmaceutische Zeitschrift für Russland[4] giebt die Resultate der Untersuchung von 10 Ammoniakharzsorten. Der Verlust, durch Trocknen bei 100°, beträgt 3,8—7,0%, die Asche 2,21—10,08%, in 96% Alkohol waren löslich 40,00—74,20%, die Jodzahl des Alkohollöslichen betrug 141,53—175,64. Der Jodüberschuss

---

[1]) Plugge (Jahresberichte für Pharmac. 83—84, 224).
[2]) Dietrich (Jahresberichte für Pharmac. 87, 17 und 18).
[3]) H. Evell (Jahresberichte für Pharmac. 1892, 10).
[4]) Pharmac. Zeitschr. für Russland 1893, 510.

war so bemessen, dass zum Zurücktitrieren 30—40 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich waren.

Eine Arbeit von Ciamician:[1] „Über das Verhalten des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub" bringt folgende Thatsachen:

Das käufliche Harz wurde vom Gummi durch Auflösen in Alkohol getrennt, letzterer abdestilliert und der so erhaltene Syrup im Wasserbade von Alkohol vollkommen befreit. In die geschmolzene Masse wurde dann die zehnfache Menge Zinkstaub eingetragen, wodurch dieselbe eine bröckliche Beschaffenheit annimmt und sich so leicht in die Destillationsröhren einfüllen lässt. Die Destillation führt man nach dem üblichen Verfahren im Wasserstoffstrome aus. Aus einem Kilo des gummifreien Harzes erhält man ungefähr 450 ccm braunen, aromatisch riechenden Öles. Bei einer vorläufigen Untersuchung erwies sich dasselbe als ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen, auf metallisches Natrium sehr heftig reagierenden Körper. Zur Reinigung und Trennung der verschiedenen Substanzen konnte nur die Destillation mit Wasserdampf und die fraktionierte Destillation angewandt werden. Auf diesem Wege gelang es auch drei Fraktionen zu erzielen, wovon die mittlere grösstenteils den sauerstoffhaltigen Körper enthielt, während die zwei andern vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden.

Beschreibung der mittleren Fraktion:

Dieselbe wurde aufgefangen zwischen 180 und 200°.

---

[1]) Ciamician (Berichte der Chem. Gesellsch. 1879, 12, 1658),

Nach wiederholtem, systematischem Fraktionieren gelang es, eine allerdings nur kleine Menge Flüssigkeit abzusondern, die einen konstanten, bei 190° bis 192° liegenden Siedepunkt zeigte.

Zwei damit ausgeführte Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dieselbe die Formel $C_9H_{12}O$

Gefunden:	Berechnet für:
C 79,28—79,35	C 79,41
H 9,0 — 8,97	H 8,82.
Dampfdichte gef.:	Berechnet:
4,78	4,70.

Die Substanz, welcher diese Formel zukommt, stellt eine etwas gelblich gefärbte, süsslich-aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist und in einer Mischung von Schnee und Chlorcalcium nicht erstarrt. Sie ist in Wasser kaum, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich, von wässrigem oder alkoholischem Kali wird sie selbst bei anhaltendem Kochen, (bei gewöhnlichem Drucke) nicht angegriffen, ebenso lässt sie sich nicht mit Ammoniak oder saurem schwefelsaurem Kali verbinden. Metallisches Natrium wirkt sehr heftig auf die Verbindung ein und zwar löst sich dasselbe unter stürmischer Gasentwicklung darin auf, während sich das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt. Letztere ist in Wasser leicht löslich und aus der wässerigen Lösung scheiden verdünnte Säuren neben harzigen, schmierigen Substanzen eine ölige Flüssigkeit aus, welche sich mit Äther ausschütteln lässt und die als ein Körper von phenolartiger Struktur erkannt werden konnte.

Verhalten gegen Kali (Schmelzen) es entsteht „Salicylsäure".

Wenn man das Schmelzen nicht zu lange andauern lässt, sondern die Operation vor dem Auftreten des aromatisch-riechenden Rauches unterbricht, so erhält man beim Neutralisieren und Ausschütteln mit Äther anstatt der Salicylsäure einen phenolartigen Körper und zwar denselben, der beim Behandeln des ursprünglichen Öles mit metallischem Natrium entsteht. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiert, verbrennt die Substanz zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure erhält man hochnitrierte, gelbe, harzige, schmierige Substanzen. Versucht man die Substanz mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zu erhitzen, so erhält man neben Chlormethyl und Jodmethyl, harzige, dunkelgefärbte Massen.

Verhalten gegen Ätzkali im geschlossenen Rohre.

Die alkalischen Phenollösungen mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, scheiden ein phenolartig riechendes Öl aus, welches mit Äther ausgeschüttelt wird. Die vom Äther befreiten Auszüge werden über Schwefelsäure stehen gelassen, sie stellen ein braungefärbtes, dickflüssiges Öl dar, das rein phenolartig riecht und aus welchem sich zuweilen feine lange, konzentrisch gruppierte Nadeln eines festen Körpers ausscheiden, der aber nur so wenig vorhanden war, dass er als festes Phenol erkannt werden konnte, welches keine farbige Eisenreaktion giebt. Zur weiteren Reinigung des so erhaltenen braunen phenolartigen Liquidums, wurde dasselbe wiederholt im Wasserstoffstrome de-

stilliert, wobei immer kleine Reste einer schwarzen harzigen, nur unter Zersetzung flüchtigen Masse in der Retorte zurückblieben. Das Destillat wurde fraktioniert, wobei die Hauptmasse desselben bei 220° überging.

Das so erhaltene Phenol ist ein fast farbloses, etwas dickflüssiges Öl, von reinem phenolartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, welches in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium nur dickflüssiger wird, ohne aber zu erstarren. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich, seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche missfarbige Reaktion.

Eine damit gemachte Analyse und Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_8H_{10}O$.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}O$
C 78,56	78,69
H 8,25	8,19.
Dampfdichte:	
4,28	4,21.

Zur Feststellung der Konstitution dieses Phenols, wurde dasselbe in der gewöhnlichen Weise mit Ätzkali verschmolzen. Aus der angesäuerten Schmelze erhält man durch Ausschütteln mit Äther „Salicylsäure". Die Säure hat den Schmelzpunkt 155° und zeigt die Krystallform und alle Eigenschaften der Salicylsäure.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das beschriebene Phenol ein Orthoäthylphenol und der in der Fraktion 180° bis 200° erhaltene Körper ein Orthoäthylphenolmethyläther ist.

Die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali vom Phenoläther getrennten zwei Fraktionen des ursprünglichen Rohdestillates wurden nun jede für sich durch Destillation vom Alkohol befreit und dann anhaltend mit metallischem Natrium am Rückflüsskühler gekocht.

Die niedersiedende Partie konnte bei der darauffolgenden Destillation wieder in zwei Teile gesondert werden, wovon die erste den Siedepunkt 136° bis 138° zeigte und die zweite bei 160° ins Sieden kam. Die erste Fraktion ist ein Kohlenwasserstoff der Formel C_8H_{10}, die höher siedende hat die Formel C_9H_{12}.

Zu diesen Formeln führten folgende Analysen und Dampfdichtebestimmungen:

Gefunden:	Berechnet für C_8H_{10}
C 90,38	90,56
H 9,62	9,44
Dampfdichte:	
3,80	3,66
Gefunden:	Berechnet für C_9H_{12}
C 89,75	90,00
H 10,25	10,0
Dampfdichte:	
4,15	4,12

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{10} erhält man ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure, sodass die bei 136° bis 138° siedende Fraktion ein Gemenge von Meta- und Paraxylol ist.

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{12} giebt bei der Oxydation Isophtalsäure und seine Konstitution ist daher die des Metaäthyltoluols. Die letzte Fraktion des

ursprünglichen Rohdestillats stellt nach anhaltendem Kochen mit metallischem Natrium eine hochsiedende farblose Flüssigkeit dar, die ziemlich konstant bei 235 ° übergeht. Sie hat einen angenehmen, aromatischen, gewürzhaften Geruch, erstarrt in der Kältemischung nicht und lässt sich nicht mit Pikrinsäure zu einer krystallinischen Verbindung vereinigen. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiert, liefert sie neben harzigen, schmierigen Substanzen nur geringe Mengen von Oxydationsprodukten und zwar Benzoësäure, Essigsäure und etwas Propionsäure.

Analysen und Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{13}H_{20}$.

	Gefunden:		Berechnet:
C	88,50	88,46	88,64
H	11,25	11,42	11,36
	Dampfdichte:		
	5,97		6,08.

Die beschriebene Flüssigkeit ist demnach wahrscheinlich ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der seiner Formel und seinem Verhalten nach als ein höheres, homologes Glied der Benzolreihe angesehen werden kann.

Der vollständigen Übersicht halber halte ich es für nötig, hier auch eine Arbeit von H. Tschirch und A. Conrady[1] über „Galbanumharz" anzuführen.

Die ältern Untersuchungen des Galbanums erstrecken sich, ebenso wie bei Ammoniacum, hauptsächlich auf die pyrogenen Zersetzungsprodukte, ihr Resultat kurz zusammengefasst ist:

[1]) H. Tschirch und A. Conrady, Arch. d. Pharmac 232, 98.

1. Das Harz enthält 3 bis 10% eines ätherischen Öles der Formel $C_{10}H_{16}$, dem noch ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{26}$ beigemengt ist.

2. Wahrscheinlich freies Umbelliferon, dessen Gesamtmenge auf 0,83% angegeben wird.

3. Harz 50 bis 65%.

4. Gummi 18%.

Die trockne Destillation liefert blaues Öl und Umbelliferon, die Kalischmelze: Resorcin, Fettsäure, Oxalsäure. Salpetersäure führt zu Styphnin, Campher- und Camphoronsäure.

Salzsäure mit alkoholischer Harzlösung im Einschlussrohre erhitzt, lässt Umbelliferon frei werden.

Conrady löste Galbanumharz in Alkohol, die filtrierte Lösung schüttelte er mit Petroläther, um das ätherische Öl zu extrahieren. Nach Abdestillieren des Alkohols, behandelte er mit einer Natriumsalicylatlösung 1 + 1. Das Filtrat wurde mit Wasser ausgefällt, wobei ein weisser, amorpher Niederschlag des Harzes entstand. Dieses Harz war in Petroläther vollkommen unlöslich, gab auch keine Umbelliferon-Reaktion. Im Filtrate der Natriumsalicylatlösung war das Umbelliferon enthalten, da auf Zusatz von Kalilauge starke blaue Fluorescenz eintrat; das Filtrat wurde mehrere Stunden mit Kalilauge auf 80° erhitzt, die Fluorescenz war verschwunden, da das Umbelliferon in Umbellsäure übergegangen war. Die Umbellsäure wurde nachgewiesen durch Kochen mit Ätzkalilauge und Chloroform, wobei starke Grünfärbung entsteht.

Vanillin oder andere Aldehyde wurden im Gal-

banumharz nicht nachgewiesen. Ein Versuch, das Harz mit wässriger Kalilauge zu verseifen, gelang nicht; es gelang nur, nach Ansäuren der Lösung aus dem salzsauren Filtrate kleine Krystalle zu erlangen. Durch Elementaranalyse erkannte Conrady sie als Umbellsäure.

Gefunden:	Berechnet für Umbellsäure:
C 60,07 — 59,85	C 60,00
H 4,01 — 4,24	H 4,44.

Ebenso gab diese Umbellsäure bei der Behandlung mit Chloroform und Kalilauge Grünfärbung.

Umbelliferon wurde reichlich gewonnen, durch langes Kochen von Harz mit einem Gemisch von drei Teilen Schwefelsäure und fünf Teilen Wasser, wobei sich vor und nach das gesamte Umbelliferon in kleinen Krystallen ausschied. Der völlig Umbelliferonfrei gemachte Rückstand von der Schwefelsäureverseifung wurde durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt, es hinterblieb schliesslich ein braungelbes amorphes Pulver, das sich leicht in Alkohol, Kalilauge, Natriumsalicylatlösung (1 + 1) und Aceton, sehr schwer in Äther, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak löste. Diesen Körper bezeichnet Conrady mit „Harzalkohol" oder „Galbaresinotannol".

Zur weiteren Trennung wurde das in Alkohol gelöste Harz in die zehnfache Menge Kalkmilch gegossen und auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne eingedampft. Durch weitere Behandlung mit Salzsäure und Lösen in Alkohol, gelangte Conrady zu einem

Körper $C_6H_{10}O$ bezw. $C_{18}H_{30}O_3$; sieben Elementaranalysen desselben schwanken zwischen den Werten:

C = 73,16 %	C = 73,70 %
H = 9,69 „	H = 10,24 „

Berechnet für $C_6H_{10}O$:

C = 73,45 %
H = 10,23 „

Acetylierung des Galbaresinotannols.

Der braune, im vorhergehenden beschriebene Körper wurde in Eisessig gelöst, und unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat einige Tage am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser verdünnt, schied sich ein gelblich-braunes Pulver aus, welches bei der Verseifung Essigsäure lieferte.

Der Körper konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3(CH_3CO)$
C = 71,20 %,	71,18 %	C = 71,39 %
H = 9,63 „	9,81 „	H = 9,52 „

Dem Galbaresinotannol müsste demnach die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ zukommen.

Benzoylierung des Galbaresinotannols.

Der Versuch wurde in alkalischer Lösung durch Zugabe von Benzoylchlorid ausgeführt, es schied sich eine gelblich-braune, schmierige Masse ab, welche nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Behandeln mit Wasser in ein amorphes Pulver überging. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3(C_6H_5CO)$
C = 70,64%	70,71%	C = 70,54%
H = 7,43 „	7,42 „	H = 7,38 „

Diese Zahlen stimmen auch für die Formel: $C_{18}H_{30}O_3$.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben gegen Galbaresinotannol ohne Einwirkung.

Die Einwirkung von Brom und Jod war ziemlich heftig, es resultierte ein amorpher Körper, der bei qualitativer Prüfung Brom- und Jod-Gehalt zeigte.

Bei der Destillation von Galbaresinotannol mit Phosphorpentoxyd entstand ein Körper der Formel: $C_{15}H_{20}$.

Galbaresinotannol mit Salpetersäure oxydiert gab Camphersäure $C_8H_{14}(COOH)_2$, nebenher bildete sich etwas Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$.

Experimenteller Teil.

Zu meinen eigenen selbständigen Arbeiten übergehend, waren meine Experimentaluntersuchungen dahin gerichtet, den Harzkörper des Ammoniakharzes näher zu charakterisieren, um hierbei die von Tschirch besonders betonten sog. Resinotanate näher kennen zu lernen, dabei auch die sog. Gummisubstanzen, und sonstigen Gemengteile des Harzes kennen zu lernen.

Die Versuche über die Scheidung der einzelnen Bestandteile.

Das von mir untersuchte Ammoniakharz wurde von der Firma Gehe & Comp. in Dresden bezogen. Probeweise nahm ich zwei Sorten in Arbeit, Ammoniacum in massa und in granis. Bald überzeugte ich mich, dass beide Arten fast gleiche Reaktionen und Verhalten

zeigten und dass der Hauptunterschied nur in der äussern Form und in der Art der Verunreinigung liegt. Ammoniacum in massa enthält mehr Verunreinigungen und zwar Sand, Steine, Blätter, Stengel und Wurzelteile. Alle diese Dinge waren auch in den grössern Thränen des Ammoniacum in granis zu finden. Daher sah ich mich genötigt, reines Material auszulesen, welches frei war von allen Beimengungen. Auf Ansuchen des Herrn Hofrat Hilger, übernahm die Firma Schimmel & Comp. die Ausführung der Extraktion, oder besser gesagt, Trennung des Harzes von den übrigen Bestandteilen; für welches Entgegenkommen ich der Firma Schimmel & Comp. an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Auf Grund verschiedener Versuche, die ich im Kleinen ausführte, fand ich die im folgenden beschriebene Methode als die Geeignetste zur Trennung und wurde diese Art und Weise auch bei der Hauptdarstellung des Ausgangsmateriales angewendet.

Das Ammoniakgummi wurde mehrere Tage starker Kälte ausgesetzt, alsdann unter zu Hülfenahme, von, mit Salzsäure und Wasser gereinigtem Seesande, gepulvert. Diese Mischung wurde einer längeren Behandlung mit Wasserdampf unterzogen, wobei ein schwach sauer reagierendes Destillat überging, von aromatischem Geruche, welches ausgeäthert wurde, dann mit Natriumkarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Im rückständigen Salzgemenge wurde qualitativ Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen, auch entstand mit Schwefelsäure und

Alkohol ein Ester der Butter- oder Baldriansäure. Durch die Ausätherung war das Destillationsprodukt, das vorher ziemlich trübe, klar geworden, daher liess sich im Äther ein ätherisches Öl vermuten. Bei der Trennung des Äthers durch Destillation blieb auch ein solches zurück, leider nur in sehr geringer Menge und konnten nur folgende Reaktionen damit angestellt werden Eisenchlorid gab eine in der Kälte gelbe, beim Erwärmen rotwerdende Fällung. Eine Lösung von salpetersaurem Silber wurde schwach reduziert, mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung erhitzt, entsteht Geruch nach schwefliger Säure. In 96%igem Alkohol, war das Öl klar löslich.

Der Rückstand der mit Wasserdampf behandelten Harzmischung wurde, um das Reinharz zu erhalten, im Drexel'schen Apparate und später am Rückflusskühler mehrmals mit Äther und Alkohol extrahiert, die erhaltene Lösung filtriert und Äther und Alkohol abdestilliert; zuletzt wurde das erhaltene Harz mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt, um den etwa noch vorhandenen Alkohol möglichst zu vertreiben. Das so gewonnene Harz ist eine dickflüssige, braune Masse, in dünnen Schichten durchsichtig, bei auffallenden Lichte grünlich opulescierend.

Der Rückstand der Äther- und Alkoholextraktion enthielt den sog. Gummikörper; er wurde mehrfach mit heissem Wasser ausgelaugt und abfiltriert, die vereinigten Filtrate wurden auf dem Wasserbade zu einem Drittel eingedampft und nach dem Erkalten mit 96%igem Alkohol ausgefällt. Die Fällung erscheint als amorphe, gummi-

artige, gelbliche Masse. Eine qualitative Analyse ergab einen verhältnismässig beträchtlichen Gehalt an Mineralbestandteilen. Um diese zu entfernen, wurde in heissem Wasser wieder gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert, alsdann wieder mit Alkohol gefällt. Obwohl dieses Verfahren öfters wiederholt wurde, gelang es nicht, das Gummi aschenfrei zu erhalten; wohl aber wurde die Färbung immer geringer, sodass zuletzt ein fast weisser amorpher Körper vorlag.

Derselbe wurde auf Thonplatten gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Nach etwa vier Wochen war die Masse vollkommen trocken und konnte im Mörser zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden.

Die qualitative Analyse ergab auch die Anwesenheit von Stickstoff. Bemerkenswert dabei ist, dass der Stickstoff mittelst der üblichen Reaktion, Erhitzen mit metallischem Kali etc. und Bildung von Berliner Blau, nicht erkannt werden konnte, es scheint die vorhandene Verbindung durch den Einfluss der Wärme leicht zerstört zu werden. Mischte ich dagegen das Gummi mit Ätzkalk oder mit gepulvertem Ätznatron, befeuchtete die Mischung mit wenig Wasser und liess in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase stehen, so zeigte ein in demselben angebrachter Streifen roten Lakmuspapiers nach 15 bis 20 Minuten Beginn einer Blaufärbung, welche nach 30 bis 40 Minuten ganz deutlich wurde. Der Stickstoff wurde später quantitativ bestimmt.

Das Gummi wurde, wie ich bemerkte, von heissem Wasser nicht ganz gelöst, vielmehr quoll ein Teil desselben nur auf, ähnlich wie es bei Leinsamen, Orchideen-

und Quittensamen der Fall ist. Es musste nun vor allen Dingen erreicht werden, dass der Gummikörper von dem, bis jetzt noch nicht beobachteten stickstoffhaltigen Bestandteil getrennt wurde. Nach zahlreichen Versuchen schien folgender Weg der Beste:

100 gr des über Schwefelsäure getrockneten Gummi wurden mit 1000 gr $2^1/_2$ %iger Natronlauge 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei nahm die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit eine völlig braunrote Färbung an und zeigte einen charakteristischen Geruch. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure versetzt bis zur ganz schwachsauren Reaktion. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein geringer Bodensatz abgeschieden, von welchem abfiltriert wurde. Das Filtrat ward zu einem Drittel eingedampft und mit 96 %igem Alkohol ausgefällt, worauf das Gummi mit braunschwarzer Farbe wieder ausfiel. Der Alkohol wurde abfiltriert und der Destillation unterworfen, hierbei ergab sich, dass ein Körper von braunschwarzer Farbe gelöst war, der zum Teil aus Gummi bestand, aber auch Stickstoff enthielt. Ich möchte dies besonders betonen, da alle bisherigen Untersuchungen das Gummi des Ammoniaks als stickstofffrei bezeichnen. Dieser braunschwarze Körper wurde auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet. Sodann wurde er einer qualitativen Prüfung unterworfen. Etwa 5 gr wurden in einer kleinen Retorte im Kohlensäurestrom erhitzt; es entstanden zunächst blauweisse, scharf riechende, brennbare Dämpfe, die in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage sich nicht verdichteten, dagegen in verdünnte Salzsäure geleitet von

dieser teilweise absorbiert wurden und die Säure rötlich färbten. Später ging in braunroten Tropfen ein Destillat über, welches stark nach Pyridinbasen roch und rotes Lakmuspapier energisch blau färbte, Silbernitratlösung sofort zersetzte. Dieses Destillat mit Kalilauge behandelt giebt Ammoniakreaktion. Die salzsaure Lösung mit Magnesiumhydroxyd gemischt und erhitzt giebt ein stark alkalisches Destillat. Ein Tropfen des Destillats in Wasser aufgenommen und mit Nestler's Reagens versetzt, giebt eine gelbe Trübung und geringe Abscheidung. Eine andere Portion des Körpers wurde mit Zinkstaub gemengt, ebenfalls im Kohlensäurestrom der trocknen Destillation unterworfen. Die Erscheinungen waren dieselben wie beim ersten Versuche, nur scheint Zinkstaub die Zersetzung rascher hervorzurufen, Dämpfe und Destillat verhielten sich wie beim vorhergehenden Versuche.

Dieser stickstoffhaltige Körper enthielt noch 2,4% Asche.

Zwei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ergaben einen Gehalt an Stickstoff von:

1. 2,74 %. 2. 2,73 %.

Das Harz.

Das nach obiger Angabe dargestellte Harz, diente als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche:

Zunächst wurde das Verhalten des Harzes gegen 2-, 5-, 10- und 25%ige Schwefelsäure untersucht.

Es wurden Kochungen am Rückflusskühler mit

einer Portion Harz und den betreffenden Säuren vorgenommen. Das Verhältnis war stets 1 Teil Harz und 10 Teile Säure.

Das Harz schmolz in der heissen Säure, eine Einwirkung zeigte sich sonst nicht, selbst nicht nach 10 stündigem Erhitzen.

Die sauren Flüssigkeiten wurden abgegossen, neutralisiert und mit Fehling'scher Lösung geprüft; das Reagens erlitt keine Veränderung. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde auch der Destillation unterworfen, wobei sich eine ganz geringe Furfurolbildung bemerkbar machte. Das Destillat zeigte gegen:

Silbernitrat, Eisenchlorid, basisches Bleiacetat keine Reaktion.

Trockne Destillation des Harzes.

Das Harz wurde im Paraffinbade der trocknen Destillation unterworfen.

Es wurden 10 gr des Harzes in eine kleine Retorte gegeben und allmählich erwärmt. Eine Farbenveränderung oder sonst eine, in etwa auffallende Erscheinung, trat nicht ein, erst bei höherer Temperatur etwas Aufblähen. Zwischen 135° und 137° zeigte sich das erste Destillationsprodukt, ein hellgelbes Öl, welches einen stark aromatischen Geruch besass. Die Temperatur stieg auf 143—144°, wobei wieder ein gelbes Öl überging. Jetzt stieg die Quecksilbersäule rasch auf 218°; es destillierte ein braunes Öl, von sehr charakteristischem Geruch. Dieses setzte sich bei längerem Stehen in zwei

Schichten ab, eine leichtere dunkelbraune, durchsichtige, und eine schwerere, dunkelgrüne opalescierende. Alle drei Öle reagieren gegen Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das am höchsten siedende Destillat giebt mit wenig Brom eine schönrote Färbung, bei Zusatz von mehr Brom geht die Farbe in schwarzbraun über und die Masse wird schmierig-harzig.

Die Löslichkeit des Harzkörpers.

Die Lösungsversuche wurden alle im Verhältnis 1 Teil Harz in 10 Teilen des Lösungsmittels angestellt.

In: Cumol.

In der Kälte klar und leicht löslich, beim Erwärmen trüb werdend, welche Trübung nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Toluol, Xylol, Chloroform } zeigen dasselbe Verhalten wie Cumol.

Äther, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid } leicht und klar löslich.

Petroläther:

in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme wenig löslich.

Benzol:

in der Kälte allmählich (in 10—12 Stunden) klar löslich, bleibt beim Erwärmen klar.

Petroleum:

nachdem die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ab-

destilliert sind, löst sich ein Teil des Harzes in der Wärme, scheidet sich beim Erkalten teilweise wieder ab. Der Rückstand ist in Petroleum unlöslich.

Zwei Elementaranalysen ergaben die Werte:

1. Angew. Subst. 0,3967

$CO_2 = 1{,}007$ $H_2O = 0{,}2876$.

2. angew. Subst. 0,4006

$CO_2 = 1{,}0204$ $H_2O = 0{,}2937$.

1. C = 69,27 %
   H = 8,05 „
2. C = 69,35 %
   H = 8,14 „

Das Mittel aus diesen Analysen führt zu folgenden Prozentzahlen:

C = 69,31 %
H = 8,09 „
O = 77,40 „

Acetylierung des Harzes.

Zur Herstellung einer Acetylverbindung wurden verschiedene Versuche angestellt.

10 gr Harz wurden mit 20 gr Acetylchlorid und 20 gr Essigsäureanhydrid 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs rotbraune Lösung nahm bald eine dunkle, schwarze, undurchsichtige Färbung an. Beim Eingiessen in Wasser erfolgte eine harzige Ab-

scheidung, die auch durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Wiederabscheiden nicht in ein anderes Stadium zu bringen war; die Einwirkung war offenbar eine zu starke gewesen. Deshalb wurde eine zweite Portion Harz nur mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und fand sofort eine Abscheidung statt, die aber keinen harzartigen Charakter mehr zeigte, sondern sich als eine gelbliche, pulverförmige Masse erwies. Nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Wiederabscheiden mit Wasser und darauffolgenden Trocknen auf Thonplatten über Schwefelsäure, erhielt ich ein gelblich-weisses, amorphes Pulver.

Bei einem dritten Versuche wurden 5,0 gr Harz mit 50 gr Essigsäureanhydrid im Glasrohre eingeschmolzen und 24 Stunden auf 98° erhitzt, sodann wurde ebenfalls mehrmals in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen restierte ein völlig weisses Pulver.

In dieser Verbindung war Essigsäure nachweisbar und zwar durch Destillation des Produktes mit Phosphorsäure, im Destillat fand sich Essigsäure, die mittelst der Kakodylreaktion und als Essigäther bewiesen wurde.

Die Lösungsverhältnisse dieser Acetylverbindung sind:

In Aceton, Petroläther } unlöslich

Chloroform, Benzol, Äther, Ligroin } leicht löslich.

In kaltem Alkohol allmählich, in heissem leicht löslich.

Von Kalilauge wird sie verseift, von Normalkalilauge allerdings schwierig, erst nach längerem Kochen.

Die Elementaranalyse der Acetylverbindung ergiebt:

1. Angew. Substanz:
0,2800 gaben
CO_2 = 0,7706 = 75 % C,
H_2O = 0,2016 = 8 „ H.

2. Angew. Substanz:
0,2370 gaben
CO_2 = 0,6512 = 74,94 % C
H_2O = 0,1727 = 8,1 „ H.

Verseift man die Acetylverbindung mit Kalilauge, so bleibt ein harzartiger Körper zurück. Dieser wurde gut ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet, alsdann im Sauerstoffstrome über Kupferoxyd verbrannt.

1. Angew. Substanz:
0,2071 gaben
CO_2 = 0,4636 = 61,06 % C,
H_2O = 0,1658 = 8,9 „ H.

2. Angew. Substanz:
0,1662 gaben
CO_2 = 0,3712 = 60,98 % C,
H_2O = 0,1319 = 8,83 „ H.

Aus den angegebenen Zahlen der Elementaranalyse lässt sich für das durch Verseifung gewonnene Harz der Acetylverbindung die Formel berechnen:

$C_{11}H_{18}O_4$.

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde noch mit Kalilauge verseift, dann Phosphorsäure

im Überschuss zugegeben und die frei werdende Essigsäure abdestilliert, welche in einer Vorlage in Normalkalilauge aufgefangen wurde.

1,0482 gr Substanz brauchten 5 ccm Normalkalilauge zur Bindung der freigewordenen Säure.

1,0388 brauchten 4,6 ccm Normalkalilauge.

Vergleicht man nun obige Resultate, so findet man, dass das ursprüngliche Harz und das aus der Acetylverbindung wieder abgeschiedene Harz nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen. Das Erstere entspricht annähernd der Formel $C_{17}H_{24}O_4$, das Letztere der Formel $C_{11}H_{18}O_4$.

Der für die Acetylverbindung dieses Harzes berechnete Kohlenstoffgehalt ist kleiner als der des ursprünglichen Harzes; der gefundene Kohlenstoffgehalt der Acetylverbindung ist dagegen grösser, woraus hervorgeht, dass das Harz kein einheitlicher Körper ist. Aus der Übereinstimmung der für die Essigsäure im Acetylkörper gefundenen Werte, geht aber jedenfalls hervor, dass ein Bestandteil des Harzes Hydroxylgruppen enthält.

Benzoylierung des Harzes.

Etwa 5 gr des Harzes wurden in 50 gr 10 %iger Natronlauge gelöst; unter beständigem Kühlen wurde Benzoylchlorid eingetragen, es erfolgte bald eine Abscheidung. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasser gewaschen und versucht, durch mehrmaliges Lösen in warmem Alkohol und Wiederabscheiden mit Wasser,

einen festen Körper zu erhalten, allein dies gelang nicht, vielmehr blieb die erhaltene Masse unverändert harzig und schmierig.

Verhalten des Harzes gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom auf das Harz versuchte ich zunächst in alkalischer Lösung. Ich löste 5 gr Harz in 50 gr Kalilauge, dieser Lösung setzte ich Brom in kleinen Portionen zu; es entstand sofort ein braungelber Niederschlag, welchen ich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederabscheiden zu reinigen suchte. Aber nach dem Trocknen zeigte eine qualitative Verbrennung einen bedeutenden Aschengehalt des Körpers, welcher trotz der verschiedensten Versuche nicht zu entfernen war.

Daher machte ich einen weiteren Versuch der Bromierung in Chloroformlösung, indem ich 5 gr Harz in 50 gr Chloroform löste, ebenso ein möglichst bromhaltiges Chloroform mir darstellte. Das bromhaltige Chloroform gab ich ganz allmählich unter Abkühlung zur Harzlösung. Es entstand sehr bald ein Niederschlag, unter fortwährendem Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen. Nach dem Verdampfen des Chloroform wird die Verbindung fest und lässt sich, wenn sie auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet ist, im Mörser zu einem gelblich braunen Pulver verreiben.

Bei einem dritten Versuche liess ich in einer Glasglocke, Bromdämpfe direkt auf das Harz einwirken. Hierbei entstand eine sehr starke Absonderung von

Bromwasserstoffsäure. Nach 2 bis 3 Tagen ist das Harz in eine feste Masse umgewandelt, die sich ebenfalls leicht im Mörser zerreiben lässt.

Um den erhaltenen Körper zu reinigen, löste ich in Chloroform und fällte ihn mit Ligroin wieder aus. Auf diese Weise gelang es eine vollständig reine, nach dem Trocknen hellgelbe Verbindung zu erhalten.

Die quantitative Halogenbestimmung (nach Carius) ergab:

1. 0,1960 angew. Substanz 0,2686 gefundenes Bromsilber = 5,84 % Br.

2. 0,2550 angew. Substanz 0,3504 gefundenes Bromsilber = 5,87 % Br.

3. 0,2934 angew. Substanz 0,4020 gefundenes Bromsilber = 5,84 % Br.

Es lassen sich also Wasserstoffatome des Harzes durch Brom ersetzen.

Auch der Bromkörper lässt sich durch Behandlung mit Kalilauge zu einem harzigen Körper regenerieren, aber die durch die Alkalien eingeführte Asche ist nicht mehr vollständig zu entfernen, sodass von einer Elementaranalyse dieses regenerierten Körpers abgesehen werden musste.

Verhalten des Harzes gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

50 gr Harz wurden mit einer Mischung von doppelchromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Zunächst wurde Wasser und Chromsalz

in eine Retorte gegeben, der ein Kühler und eine eisgekühlte Vorlage vorgelegt waren. Sodann wurden kleine Mengen Harz und Schwefelsäure in der Kälte zugesetzt, alsbald erwärmte sich das Gemenge und es entwickelte sich ein Gas, das einen aldehydartigen Geruch hatte. In der Retorte war die Reduktion des chromsauren Kali sehr bald wahrnehmbar, indem schon bei mässiger Anwesenheit von Harz und Säure, die intensiv grüne Färbung des Chromoxyd auftrat. Die auftretenden Produkte versuchte ich zu charakterisieren, indem ich Ammoniak, und, als dies keinen Erfolg hatte, Natriumbisulfitlauge in die Vorlage gab und das entweichende Gas durch diese Flüssigkeiten durchstreichen liess, allein es gelang mir nicht einen analysierbaren Körper zu erhalten.

Nachdem die ganze Menge Harz und Schwefelsäure in die Retorte gebracht waren, wurde langsam erwärmt, es ging ein fast farbloses, aromatisch riechendes Destillat über, welche schwachsaure Reaktion zeigte und völlig frei von Schwefelsäure war. In der Retorte blieb ein Rückstand, der aus Chromoxyd und unzersetztem Harz bestand.

Das Destillat wurde vorsichtig mit kohlensaurem Kali neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es blieb ein bräunlich weisser Rückstand; dieser wurde in einen Fraktionierkolben gebracht und nach Zugabe von Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Bei 95 bis 98° geht ein stark saures, aromatisch riechendes Destillat über, welches frei von Chlor ist, aber mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag giebt; Baryt- und Bleisalze bleiben ohne Einwirkung auf dasselbe.

Verhalten des Harzes gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

20 gr Harz wurden in 200 gr Natronlauge gelöst. Aus einem Tropftrichter wurde tropfenweise 10 %ige Permanganatlösung zugegeben, wobei die Flüssigkeit durch Umrühren mittelst einer kleinen Turbine beständig in Bewegung gehalten wurde. Die ganze Behandlung fand in einer Kältemischung statt, sodass die Temperatur nicht über 0° hinaus gehen konnte. Nachdem ca. 500 ccm Permanganatlösung verbraucht waren, wurde von dem entstandenen Braunstein abfiltriert und das noch stark alkalische Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Eine Abscheidung trat nicht ein. Das Ganze wurde nun mit kohlensaurem Kali neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand nach Zugabe von Phosphorsäure der Destillation unterworfen; bei 97 bis 98° geht ein Destillat über, das sich in seinen Eigenschaften vollständig dem bei der Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstandenen Produkte analog verhält.

Einwirkung von Salpetersäure.

Eine Portion Harz wurde mit 10 %iger Salpetersäure im Wasserbade gelinde erwärmt. Nach etwa 20 Minuten konnte die erste Einwirkung der Säure beobachtet werden, indem sich braune Dämpfe entwickelten, bei etwas stärkerer Hitze erfolgte eine lebhafte Reaktion unter Aufschäumen und Entweichen brauner Dämpfe. Nach längerem Behandeln wurde zur

Trockne eingedampft, hierbei zeigte sich, dass das Harz in einen festen goldgelben Körper übergegangen war, der sich schon zwischen den Fingern zu Pulver verreiben liess. Der Harzkörper wurde mehrmals mit heissem Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde neutralisiert und eingeengt, in ihm war Oxalsäure mit den gebräuchlichen Reagentien leicht nachweisbar. Bernsteinsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Der Harzkörper war in Alkohol nur teilweise löslich. Er wnrde durch häufiges Waschen mit heissem Wasser und verschiedene Behandlung mit Äther und Alkohol gereinigt. Dann zeigte es sich, dass der in Alkohol lösliche Teil Stickstoff aufgenommen hatte, während mit dem Alkohol unlöslichen Teile nicht die geringste Stickstoffreaktion zu erhalten war. Beide Lösungen gaben mit Pikrinsäure keine Verbindung.

Eine verdünnte Salpetersäure wirkte auf den erhaltenen Körper nicht mehr ein, von der Behandlung mit stärkerer oder rauchender Salpetersäure wurde Abstand genommen, da hierbei nach früheren Versuchen nur Camphersäure entsteht.

Reduktionsversuch mit Zinkstaub und Eisessig.

Das Harz wurde in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann wurde Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Äusserlich machte sich auch nach mehreren Stunden keine sonderliche Veränderung bemerkbar. In Wasser gegossen,

schied sich ein harzartiger Körper ab, der eine dunkle Farbe und grössere Konsistenz zeigte, als das ursprüngliche Harz. Der abgeschiedene Körper wurde gesammelt und noch etliche Male der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen, allein ausser dass das Harz noch etwas fester wurde, konnte keine nennenswerte Veränderung beobachtet werden.

Über den „Umbelliferon-Gehalt" des Ammoniakharzes.

Umbelliferon ist bekanntlich schon von Sommer (Arch. d. Pharm. (2) 98 I.) und Zwenger (Annal. Chem. Pharm. 115, 5) durch trockne Destillation von Galbanum dargestellt worden. Nach Sommer entstehen neben Umbelliferon hierbei zwei indifferente Öle; Zwenger erhielt aus Galbanum 0,83% Umbelliferon.

Mössmer (Ann. Chem. u. Pharm. 119, 257) hat auf Veranlassung von Hlasiwetz aus Galbanum 7% eines flüchtigen Öles $C_{10}H_{16}$, zu den Terpenen gehörig, isoliert, bei 160° bis 161° siedend, von 0,884 spec. Gewicht, rechtsdrehend mit Salzsäure krystallinisches Hydrochlorid liefernd. Mössmer hat auch das Harz aus Ätherlösung gewonnen, analysiert und 71,93 bis 72,05% C und 8,0 bis 8,2% H gefunden.

Zwenger ist es ferner gelungen, durch Einwirkung starker Säuren Umbelliferon aus Galbanumharz abzuscheiden.

Diese Thatsachen mussten zu Versuchen anregen, festzustellen, ob mit Hinweis auf die dem Daphnetin und isomeren Aesculetin bekannten Glycoside, Aesculin und Daphnin, in dem Ammoniakgummi ein Glycosid enthalten sei, welches Umbelliferon einschliesst. Es wurden zu diesem Zwecke Lösungen des reinen Harzes in Alkohol zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas behandelt. Diese Lösungen wurden von Salzsäure und der des Esters durch Destillation befreit und die erhaltenen Rückstände auf Umbelliferon geprüft, jedoch ohne Erfolg. Ein grösserer Erfolg wurde erzielt, indem eine Mischung gleicher Volumina Salzsäure und Alkohol längere Zeit auf Ammoniakharz bei 100° einwirkte und zwar im Einschlussrohre. Nach Verlauf von sechs Stunden war das Umbelliferon mit Sicherheit nachzuweisen, indem nach dem starken Verdünnen mit Wasser beim Stehen sich krystallinische Massen ausschieden, welche sich mit aller Bestimmtheit als Umbelliferon charakterisieren liessen. Der Schmelzpunkt lag bei 223,5°, die Krystalle lieferten, mit Kalilauge erwärmt, eine tiefgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure violett, dann blau wurde, konz. Schwefelsäure löste farblos mit tiefblauer Fluorescenz. Auch gelang es leicht, durch Erhitzen mit Kalilauge und späteren Zusatz von Salzsäure bei der Konzentration die Umbellsäure abzuscheiden, deren Schmelzpunkt bei 240° lag.

Wiederholte Versuche, eine vollständige Verseifung des Ammoniakharzes durch alkoholische Salzsäure zu erreichen, um das gebildete Umbelliferon quantitativ

festzustellen, waren von Erfolg gekrönt. Es gelang bei Anwendung von 10 und 20 gr reinen Ammoniakharzes einmal 21,5 %, im zweiten Falle 22,1 % Umbelliferon zu isolieren.

Diese erfolgreichen Reaktionen lassen keinen Zweifel darüber dass wohl im Ammoniakharz unstreitig das Umbelliferons als Komponent eines Glycosidkörpers oder besser in Esterform vorhanden ist.

Die Frage: Ist Umbelliferon frei, Bestandteil des Harzes? musste noch Erledigung finden.

In dieser Richtung wurden folgende Thatsachen erreicht:

1. Mehrtägiges Kochen des Ammoniakharzes mit Wasser war nicht im stande, Umbelliferon aus dem Harze zu lösen.

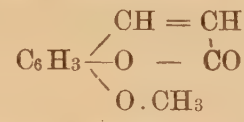
2. Das Harz im Einschlussrohre mit Wasser bei 100° erhitzt, löste ebensowenig Umbelliferon.

3. Das Harz mit $^1/_{10}$ % Kalilauge mehrere Stunden bei 60° behandelt, liess nach Abscheidung geringer Mengen Harz mit Salzsäure im Filtrat nach dem Verdampfen Umbelliferon ebensowenig wie Umbellsäure erkennen.

4. 10 % Kalilauge lieferte bei der Einwirkung auf das Harz nach $^1/_2$stündigem Kochen eine Lösung, welche geringe Mengen Umbellsäure nach Beseitigung des gelösten Harzes mit Salzsäure erkennen liess.

Tiemann und Reimer (Berl. Ber. X. 2216) haben bei ihren Arbeiten über die Konstitution des Umbelliferons zuerst bewiesen, dass das Umbelliferon, wie überhaupt alle Phenole, das Verhalten eines aromatischen

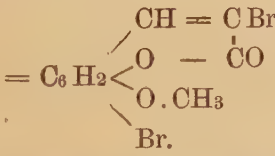
Kohlenwasserstoffs annimmt, wenn man den Wasserstoff des Phenolhydroxyles durch Alkyle ersetzt. Diese Forscher haben durch Einwirkung von Kaliummethylat und Jodmethyl auf Umbelliferon, Umbelliferonmethyläther,



hergestellt, welcher sich in konc. Schwefelsäure löst und mit Wasser hieraus gefällt wird. Dieser Umbelliferonmethyläther wurde von Beel (Dissertation Berlin 1886) auch in α-Umbelliferondimethyläthersäure umgewandelt, Schmelzpunkt 138°.

Diese Reaktionen bezw. die direkte Bildung des Umbelliferonmethyläther aus Ammoniakreinharz wurde nun versucht, indem ca. 25 gr Harz nach den Angaben von Tiemann und Reimer mit Kaliummethylat und Jodmethyl behandelt wurden, wobei dieser Umbelliferonmethyläther entstand, welcher in Eisessig gelöst, mit Bromüberschuss versetzt wurde. Nach einigen Stunden bildeten sich gelbe harte Nadeln, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 249 bis 251° schmolzen.

Eine Brom-Bestimmung nach Carius ergab: 47,52% Br. Berechnet für $C_{10}H_6Br_2O$, werden verlangt 47,90% Br.



Es darf auf Grund der obigen Versuche wohl angenommen werden, dass freies Umbelliferon nicht im

Ammoniakharz vorhanden ist, dagegen das Umbelliferon in Esterform jedenfalls als wesentlicher Bestandteil des Harzkörpers vorliegt.

Die bei der oben geschilderten Einwirkung von Salzsäure und Alkohol abgeschiedenen amorphen spröden Harzmassen, Spaltungsprodukte, sind vorläufig keiner weitern Untersuchung unterzogen worden.

Der Gummikörper des Ammoniakharzes.

Nachdem bei der Reinigung des Rohharzes das Reinharz mit Alkohol, der stickstoffhaltige Bestandteil mit Alkali beseitigt war, blieb noch das Gummi zurück. Dieses wurde gereinigt, durch öfteres Lösen in schwach angesäuertem Wasser und Fällen mit Alkohol, dann über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Massen bildeten ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser und enthielten noch ca. 2 bis 3% Asche, bestehend aus: kohlensaurem Kalk, etwas Magnesia, Spuren von Kalium, Eisen, Chlor und Phosphorsäure.

Die wässrige Lösung drehte das polarisierte Licht nach links. Bei Anwendung von 1 gr Gummi (nach Abzug der Asche) in Lösung mittelst schwach alkalischem Wasser, betrug die Ablenkung im 200 mm Rohr 2,62° nach links.

Zur näheren Charakteristik dieser Gummimassen wurden die Fragen zu beantworten versucht:

1. Bildet der Körper Lävulinsäure?

2. Welche Produkte liefert die Einwirkung der Salpetersäure?

3. Welche Resultate ergiebt die Hydrolyse?

4. Ist Furfurolbildung bei diesem Körper zu beobachten.

Der Nachweis der Lävulinsäurebildung wurde nach Tollens geführt, indem 5 gr Gummi mit 12,5 ccm Salzsäure (1,09) im Kolben mit Steigrohr zwanzig Stunden im Kochen erhalten wurden. Nach Ablauf dieser Reaktion gelang die Herstellung des Zinksalzes, sowie aus diesem die Bildung des Silbersalzes.

0,42 gr dieses so erhaltenen Silbersalzes lieferten 0,205 gr Silber = 48,38% Ag (berechnet 48,43% Ag).

Nach Tollens und Rischbinth wurde die Schleimsäurebildung, sowie Zuckersäurebildung versucht, indem 2,78 gr des aschenfreien Gummis mit 30 ccm Salpetersäure (1,15 sp. G.) genau nach Tollens Angaben behandelt wurden.

Es trat Ausscheidung ein, welche durch Wiederauflösen in Ammoniak und Abscheiden mittelst Salpetersäure gereinigt wurde. Die Menge dieser Ausscheidung betrug 0,816 gr. Dieselbe zeigte den Schmelzp. 213° C.

10 gr Gummi wurden mit 50 ccm Salpetersäure (1,15 sp. G.) wie vorher behandelt, nach Abscheidung der Schleimsäure mit kohlensaurem Kali neutralisiert, die erhaltene Flüssigkeit stark konzentriert und mit Essigsäure versetzt.

Nach mehreren Tagen trat keine Ausscheidung ein, ebensowenig zeigte die Lösung Zuckersäurereaktion.

Zum Zwecke der Hydrolyse wurden ca. 50 gr des Gummikörpers mit 500 ccm 2% Schwefelsäure sechs Stunden mit Steigrohr im Sieden erhalten, hierauf mit frisch gefälltem Bariumkarbonat im Überschuss versetzt. Das erhaltene Filtrat wurde bis zum Syrup eingedampft, mehrfach wieder mit Alkohol aufgenommen und diese alkoholischen Lösungen verdunstet, in konzentrierter Form längere Zeit stehen gelassen. Nach etwa 14 Tagen waren deutliche Krystallisationen eingetreten und zwar weisse krystallinische Ausscheidungen, neben gelblichen, warzigen, an den Wänden. Beide Ausscheidungen wurden, soweit es möglich, mechanisch getrennt und nun versucht, die Osazone nach E. Fischer's Vorschrift herzustellen.

In beiden Fällen wurden Osazone erhalten und zwar zeigte das Osazon der einen Krystallisation den Schmelzpunkt 192,4°, das Osazon der warzigen Krystallisation 161,5° C.

Zum Nachweis von Furfurol bei Einwirkung von Salzsäure, wurde die Tollen'sche Methode in Betracht gezogen, wobei aber nur qualitativ gearbeitet wurde.

20 gr Gummi wurden mit 150 ccm Salzsäure von 1,06 sp. G. in einer Retorte vorsichtig erhitzt. Die auftretenden Dämpfe und das Destillat zeigten sowohl die charakteristische Anilinacetatreaktion, als auch die Phenylhydrazinverbindung des Furfurols in charakteristischer Form.

Der Gummikörper des Ammoniakgummis schliesst auf Grund der beobachteten Thatsachen Kohlenhydrate ein und zwar liegt ein Gemenge von Pentose und Hexosen bildenden Atomgruppen als wesentlicher Bestandteil vor.

Arabinose und Galactose wurden mit Sicherheit nachgewiesen.

Diese Thatsachen bestätigen die unter Dragendorff's Leitung festgestellten Thatsachen.

II. Teil.

Beiträge zur chemischen Kenntnis des Umbelliferons.

Umbelliferon, welches, wie sein Name schon sagt, ursprünglich aus den Umbelliferenharzen gewonnen wurde, lässt sich auch, nach Pechmann Ber. 17, 932, synthetisch darstellen, durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen Äpfelsäure und Resorcin mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure.

Zu einem Vorversuche mischte ich in einer Reibschale 5 gr Resorcin mit 5 gr Äpfelsäure; diese Mischung wurde in einer Porzellanschale mit 20 gr konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetz solange erhitzt, bis eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxyd auftrat. Alsdann wurde die Schale von der Flamme entfernt. Die Einwirkung dauerte weiter fort und war die Entwicklung des Kohlenoxydes, bei beständigem Umrühren der Mischung, eine zeitlang noch ziemlich lebhaft. Nach dem Erkalten wurde die schwachgefärbte Schmelze in die fünffache Menge Eiswasser gegossen

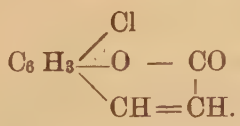
und ungefähr 24 Stunden zum Auskrystallisieren bei Seite gesetzt. Es schieden sich reichlich kleine etwas rotgefärbte Nadeln ab, dieselben wurden durch Kochen mit viel Wasser gelöst und die Lösung mit gereinigter Tierkohle entfärbt; nach dem Erkalten schieden sich kleine farblose Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol noch mehrmals umkrystallisiert wurden, wodurch weiche seidenartige Nadeln erhalten wurden, vom Schmelzpunkt 223° bis 224°. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war farblos, zeigte aber eine schön blaue Opalescenz; bei gelindem Erhitzen der Substanz machte sich ein intensiver Cumaringeruch bemerkbar. Nach dieser Methode stellte ich eine grössere Menge Umbelliferon dar, mit welchem die folgenden Versuche unternommen wurden.

Verhalten des Umbelliferons gegen Phosphoroxychlorid.

Zu einer Probe wurde eine kleine Menge Umbelliferon mit etwa der zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid in einem Reagensglase, welches mit Steigrohr versehen war, erhitzt. Nach wenigen Minuten löste sich das Umbelliferon im Phosphoroxychlorid, wobei die Flüssigkeit eine rötliche Farbe annahm und sich Salzsäuregas entwickelte. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystalle ab. Daraufhin erhitzte ich eine grössere Menge Umbelliferon und Phosphoroxychlorid etwa 12 Stunden am Rückflusskühler mit kleiner Flamme; jedoch erwies sich diese Art der Behandlung als nicht geeignet, weil nach

einigen Stunden schon eine Verharzung begann, welche immermehr zunahm. Deshalb versuchte ich eine Behandlung im geschlossenen Rohre. 5 gr Umbelliferon wurden mit 20 bis 25 gr Phosphoroxychlorid im Rohre eingeschlossen und 12 Stunden auf 120° erhitzt. Das Umbelliferon war im Phosphoroxychlorid vollständig gelöst, die Lösung dunkelrot gefärbt, sonst aber ganz klar und von Verharzung nichts mehr wahrzunehmen. Spätere Versuche zeigten, dass die Ausbeute am besten ist bei etwa zehnstündigem Erhitzen auf 150° bis 160°. Im Rohr war starker Druck vorhanden, auch entwich beim Öffnen desselben reichlich Salzsäuregas. Zunächst versuchte ich, das überschüssige Phosphoroxychlorid abzudestillieren, es ging auch zum grössten Teil über, die zurückbleibende Substanz begann sich jedoch, als der Siedepunkt etwas über 120° gestiegen war, zu zersetzen. Bei einem Versuche der Destillation im luftverdünnten Raume zersetzte sich der Rückstand ebenfalls, nachdem die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids abdestilliert war. Zuletzt ergab sich folgendes Verfahren als das Vorteilhafteste: der Inhalt der Schiessröhre wurde in ein Fraktionskölbchen gegeben. Alsdann wurde ein luftverdünnter Raum hergestellt und zwar die Luft solange ausgepumpt, bis ein mit dem Apparate verbundenes Manometer den Druck von 30 mm angab. Darauf wurde ein auf 60° erwärmtes Wasserbad untergeschoben und dieses langsam zum Sieden gebracht. Das Phosphoroxychlorid ging hierbei fast vollständig über, der Siedepunkt lag bei 40 bis 42°. Der Rückstand war eine braune schmierige Masse, welche in Benzol

aufgenommen wurde. Das Benzol wurde an der Luft verdampft, es restierte ein dunkelharziger Körper, der in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen vollständig löslich war. Setzt man dieser erwärmten Lösung verdünnte Salzsäure zu, so fällt ein gelblich-weisser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser solange gewaschen, bis im Waschwasser keine Salzsäure mehr nachweisbar war. Das Ausfällen geschieht am besten in auf 70° bis 80° erwärmter Lösung. In der Kälte erfolgt eine nur geringe Abscheidung, ausserdem ist der Niederschlag sehr fein verteilt und geht leicht durch die Filter hindurch. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, ergaben sich schliesslich feine weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 120° bis 121° liegt. In Wasser sind sie unlöslich, löslich in Benzol und Chloroform in der Wärme, in Äther sehr schwer löslich. Die Nadeln haben Cumaringeruch, der bei gelindem Erwärmen bedeutend schärfer hervortritt, bei längerem Erhitzen verkohlen sie und verbrennen zuletzt ohne Rückstand. Der Körper ist völlig frei von Phosphor und ergab die Analyse, dass ein Monochlorcumarin vorlag von der Formel:



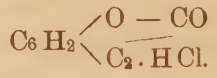
Zur C- und H-Bestimmung wurden 0,1229 gr Substanz angewandt = 0,2694 gr CO_2, 0,0316 gr H_2O.

Zur Chlor-Bestimmung angewandte Substanz 0,2208 gr = 0,1749 gr AgCl.

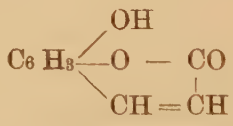
Berechnet für die Formel: $C_9H_5ClO_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,83 %.	C = 59,78 %.
H = 2,77 „	H = 2,85 „
Cl = 19,66 „	Cl = 19,60 „
O = 17,74 „	O = 17,77 „
100,00 %.	100,00 %.

Perkin (Zeitschrift f. Chemie 1871, 178) stellte ein α-Chlorcumarin dar durch Erhitzen von Cumarin mit Phosphorpentachlorid auf 200°. Er erhielt lange, flache Nadeln vom Schmelzpunkte 122° bis 123°. Für diesen Körper giebt Beilstein in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, Band II pag. 1055, die Formel an:

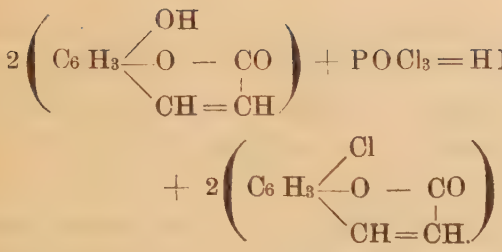


Da für Umbelliferon die Formel:



festgestellt ist, so muss in Hinblick auf die gewöhnliche Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids als sicher angenommen werden, dass auch im vorliegenden Falle das Chlor an Stelle der OH-Gruppe tritt; mithin dem aus Umbelliferon erhaltenen Chlorcumarin die auf S. 47 angegebene Formel zukommt.

Der Verlauf der Reaktion dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:



Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Umbelliferon.

In einer Reibschale wurden molekulare Mengen Umbelliferon und Phosphorpentachlorid zusammengerieben; hierbei zeigte sich keine Einwirkung. Die Mischung wurde dann in ein Reagensglas gebracht und vorsichtig erwärmt. Das Gemenge schmilzt, nimmt eine rötliche Farbe an und entwickelt reichlich Salzsäure. Weitere Versuche ergaben, dass das Erhitzen am besten im Ölbade vollzogen wird. Bei einer Temperatur von 155° bis 165° erfolgt die Einwirkung. Die anfangs sehr voluminöse Masse sintert zusammen und schmilzt. Sie wurde 4—5 Minuten im Ölbade bei der angegebenen Temperatur erhitzt. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten körnig-krystallinisch und wurde alsdann unter stetem Abkühlen vorsichtig mit Wasser behandelt, wodurch sich etwa noch vorhandenes Phosphorpentachlorid oder gebildetes Phosphoroxychlorid zersetzten. Nach dem Absetzen wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der feste Rückstand im Wasserbade mit wenig verdünnter Natronlauge behandelt, wobei sich ein Teil löste. Von

dem unlöslichen Rückstande wurde abfiltriert und dieser für sich behandelt. Das Filtrat wurde noch warm mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand, der auf einem Filtrat mit Wasser solange gewaschen wurde, bis im Waschwasser Salzsäure nicht mehr nachweisbar war. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, hinterblieb ein rötlich-weisser, körnig-krystallinischer Körper, dessen Schmp. bei 90° lag. Derselbe ist vollständig phosphorfrei, enthält aber Chlor. Bei gelindem Erhitzen entsteht Cumaringeruch, bei weiterem Erhitzen verkohlt die Substanz und verbrennt ohne Rückstand. Löslich ist sie ausser in Alkohol, in heissem Benzol und in Chloroform.

Die Elementaranalyse ergab:

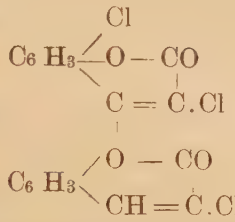
Für C- und H-Bestimmung angewandte Substanz 0,1653 gr: gefunden $CO_2 = 0{,}3322$ gr, $H_2O = 0{,}0281$ gr.

Für die Chlorbestimmung angewandte Substanz 0,2134 gr, erhalten: $AgCl = 0{,}2322$ gr, $Cl = 26{,}91\ \%$.

Zu einer zweiten Chlorbestimmung waren 0,2438 gr Substanz verwandt, erhalten: $AgCl = 0{,}2660$ gr, $Cl = 26{,}98\ \%$.

Berechnet für die Formel: $C_{18}H_7O_4Cl_3$	Gefunden:
C = 54,89 %.	C = 54,81 %.
H = 1,77 „	H = 1,88 „
Cl = 27,06 „	Cl = 26,98 „
O = 16,28 „	O = 16,33 „
100,00 %.	100,00 %.

Der Körper dürfte vielleicht folgende Konstitution haben:



Die Gründe zur Annahme dieser Formel werden am Schlusse auseinandergesetzt.

Behandlung des in verdünnter Natronlauge unlöslichen Rückstandes.

Der in verdünnter Natronlauge unlösliche Teil wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser ohne Rückstand verdampfte. Alsdann wurde er auf Thonplatten gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Der getrocknete Körper war in heissem Benzol löslich; aus dieser Lösung wurde er mehrmals umkrystallisiert, auch hier erhielt ich eine rötlich-weisse, körnig-krystallinische Masse. Dieselbe war ausser in Benzol, in heissem Chloroform löslich, schwerlöslich in heissem Äther. Heisser Alkohol wirkte zersetzend, es bildete sich ein weisses harziges Produkt. Der Schmelzpunkt lag bei 160°. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Phosphor und Chlor. Zur quantitativen Bestimmung des Phosphorgehaltes wurden 0,6634 gr der Substanz mit Ätzkalk gemischt und im Rohre im Sauerstoffstrome geglüht.

Die Chlorbestimmung wurde ebenfalls durch Glühen mit Kalk im an einer Seite offenen Rohre ausgeführt.

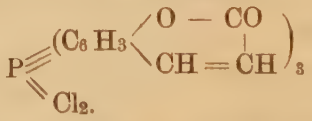
Für die Chlorbestimmung angewandt 0,2643 gr Substanz, erhalten: 0,1405 gr $AgCl$; $Cl = 13{,}15\ \%$.

Angewandte Substanz zur Phosphorbestimmung 0,6634 gr, erhalten 0,1351 gr $Mg_2P_2O_7$; $P = 5{,}68\ \%$.

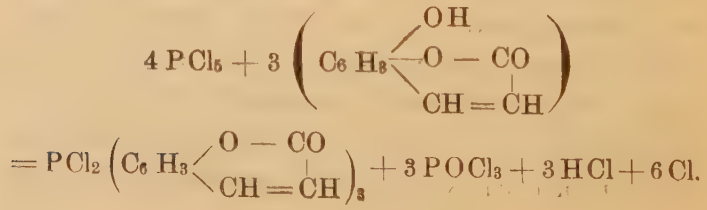
Zur C- und H-Bestimmung angewandte Substanz 0,1400 gr, erhalten: $CO_2 = 0{,}3093$, $H_2O = 0{,}0347$.

Berechnet	Gefunden:
für die Formel: $(C_9H_5O_2)_3PCl_2$	
$C = 60{,}33\ \%$.	$C = 60{,}25\ \%$.
$H = 2{,}79$ „	$H = 2{,}75$ „
$P = 5{,}77$ „	$P = 5{,}68$ „
$Cl = 13{,}22$ „	$Cl = 13{,}15$ „
$O = 17{,}89$ „	$O = 18{,}17$ „
$100{,}00\ \%$.	$100{,}00\ \%$.

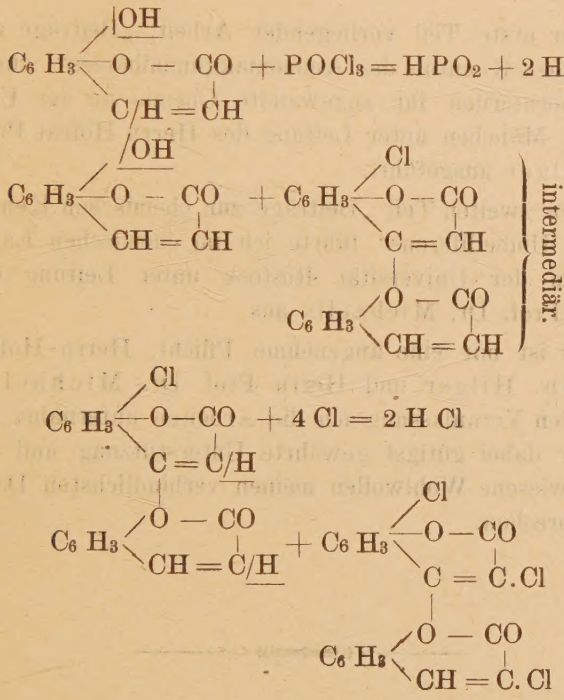
Entsprechend der früher festgestellten Wirkungsweise des Phosphorpentochlorids dürfte diesen Körper folgende Konstitutionsformel zukommen:



Der Verlauf der Reaktion würde dann nach folgenden Gleichungen stattfinden:



Ein Molekül des gebildeten Phosphoroxychlorids wirkt auf zwei weitere Moleküle Umbelliferon ein, wodurch ein intermediäres Produkt zu entstehen scheint, das sofort von vier Molekülen Chlor angegriffen wird.



Der erste Teil vorliegender Arbeit, „Beiträge zur chemischen Kenntnis des Ammoniakgummiharzes“ wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München unter Leitung des Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger ausgeführt.

Den zweiten Teil „Beiträge zur chemischen Kenntnis des Umbelliferons“ führte ich im chemischen Laboratorium der Universität Rostock unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Michaelis aus.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger und Herrn Prof. Dr. Michaelis, auf deren Veranlassung ich die Arbeiten unternahm, für die mir dabei gütigst gewährte Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.